

УДК 579.69.620.193.8

І.С. Погребова<sup>1</sup>, І.О. Козлова<sup>2</sup>, Л.М. Пуріш<sup>2</sup>, М.В. Соколовська<sup>1</sup><sup>1</sup>Національний технічний університет України “КПІ”, Київ, Україна<sup>2</sup>Інститут мікробіології та вірусології НАН України, Київ, Україна

## ІНГІБУВАННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ І КОМПОЗИЦІЯМИ НА ЇХ ОСНОВІ МІКРОБНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛЕЙ, ІНДУКОВАНОЇ СУЛЬФАТВІДНОВЛЮВАЛЬНИМИ БАКТЕРІЯМИ

**Background.** Microbial corrosion, caused by sulfate-reducing bacteria (SRB), is one of the dangerous kinds of iron and steel destruction. However, today there are only a small number of compounds, which are used as inhibitors of microbial corrosion are known.

**Objective.** The objective is to study the effect of nitrogen-containing heterocyclic compounds and their combination with the metal salts in the carbon steel corrosion in salt solution containing SRB and determination of mechanisms of their protective action.

**Methods.** Research was carried out with mass-metrical, electrochemical and microbiological methods with carbon steel in chloride salt electrolytes, the culture of “Kiev 10” and organic and inorganic compounds.

**Results.** The compositions of benzotriazole with calcium and magnesium salts are the most effective in 3 % NaCl solution and quaternary pyridinium salts practically make no influence on corrosion of steel. Protective effect of quaternary pyridinium salts is substantially increased and the degree of protection of steel in anaerobic conditions reaches 98 % at the transition to the inoculated salt solution. It was established that increase of the efficiency is caused by the changing nature of the cathodic reaction of corrosion process, by high antibacterial properties of organic compounds and the synergistic effect of metabolic products of SRB.

**Conclusions.** Quaternary pyridinium salts and benzotriazole compositions with calcium and magnesium salts demonstrate high protective properties in steel corrosion in salt solutions containing SRB. The degree of protection is achieved by 90–98 %.

**Keywords:** microbiological corrosion; sulfate-reducing bacteria; polarization resistance; carbon steel; quaternary pyridinium salt; benzotriazole; calcium salt; magnesium salt.

### Вступ

Мікробна корозія (МК), яка зумовлена життєдіяльністю мікроорганізмів, протікає в природних та виробничих середовищах і призводить до інтенсивного руйнування металоконструкцій, металевих обладнання та споруд [1, 2]. Серед різних видів МК одним із найбільш небезпечних є руйнування заліза і сталей, що викликано життєдіяльністю сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ), які активно розвиваються в умовах анаеробіозу. Така корозія протікає в агресивних низькоомних ґрунтах та морській воді, системах водопостачання і теплообміну, нафто- та газодобування. Вона викликає локальне руйнування металевих конструкцій та їх водневу крихкість, призводить до тяжких техногенних аварій та виходу з ладу трубопроводів, бензобаків, нафтосховищ тощо. Відомо, що близько 90 % відмов магістральних газопроводів України та 30 % корозійних руйнувань обладнання нафтодобувної промисловості пов'язані з життєдіяльністю СВБ. Збитки від МК металів лише в США на сьогодні становлять близько 100 млн долл. на рік [3].

Застосування інгібіторів є одним із найбільш ефективних, простих та економічно доцільних методів боротьби з корозією металів. Світовий ринок збуту інгібіторів корозії, їх асортимент, використання в техніці та промисловості постійно розширюються. Однак на сьогодні відома лише незначна кількість сполук, які використовують як інгібітори МК заліза та сталей у водних агресивних середовищах. Викликано це тим, що до таких інгібіторів, крім загальних вимог, висувають ще й специфічні, які визначаються як природою агресивного середовища, так і механізмом впливу на корозійний процес того чи іншого виду бактерій. У зв'язку з цим пошук та розробка нових ефективних інгібіторів МК заліза і сталей, що індукована СВБ, є актуальним. Рішення цієї проблеми може бути успішним лише за умов вивчення механізму дії таких інгібіторів та розробки наукових принципів їх цілеспрямованого пошуку та підбору.

Мікробна анаеробна корозія сталей у розчинах, що містять СВБ, являє собою багатостадійний біоелектрохімічний процес, який ініціюється та каталізується бактеріями [1, 2]. Згідно з уявленнями, які розвиваються в праці [4] (на-

вед. за: 1, с. 30)], бактерії беруть безпосередню участь у МК і можуть розглядатися як своєрідні деполяризатори корозійного процесу – замінники кисню в умовах анаеробізу. Це здійснюється завдяки наявності у СВБ ферменту гідрогеназа, який відповідає за споживання та засвоєння мікробами водню в реакції відновлення сульфату до сірководню.

Можливий і інший механізм протікання МК за наявності СВБ, уперше розглянутий у працях [5–7 (навед. за: 1, с. 33)] та в роботах інших дослідників [1, 2]. Стимуляція анаеробної корозії СВБ, згідно з цим механізмом, відбувається за рахунок впливу на її протікання продуктів життєдіяльності бактерій ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) або ж сполук, які утворюються при взаємодії останніх з поверхнею металу. Це призводить до формування на поверхні сталей гальванічної пари “сульфід заліза–залізо”, підвищує швидкість процесу та викликає утворення локальних осередків корозії, переважно у вигляді пітингів.

У реальних системах такі реакції зазвичай накладаються одна на одну, а при зміні умов перебігу процесу один механізм може замінюватися іншим. Крім того, за наявності в агресивному середовищі розчиненого кисню можливе також накладання на перебіг процесу кисневої деполяризації, що може пришвидшувати корозію та призводити до підлюговування агресивного розчину.

У зв'язку з цим інгібітори корозії сталей, індукованої СВБ, повинні одночасно мати хороші біоцидні властивості та гальмувати її руйнування за електрохімічним механізмом. Згідно з літературними і раніше отриманими нами даними [8–13], найбільшу ефективність в умовах мікробної корозії сталей за участю СВБ проявляють зазвичай нітрогенвмісні речовини, що належать до різних класів органічних сполук. Підвищення захисної дії органічних сполук у водних агресивних середовищах досягається переважно за рахунок використання неорганічних речовин – добавок-синергістів [14, 15].

### Постановка задачі

Метою роботи є дослідження впливу нітрогенвмісних гетероциклічних сполук та їх комбінацій із солями металів на корозію вуглецевих сталей у сольових хлоридних розчинах, що містять СВБ, та визначення механізму їх захисної дії.

### Об'єкти і методи дослідження

Дослідження проводили масометричним, електрохімічним та мікробіологічним методами з вуглецевими сталями (сталь 20, сталь 08кп) в 3 %-ному розчині  $\text{NaCl}$  та суміші розчинів 3 %-ного  $\text{NaCl}$  і Постгейту “В” (живильне середовище для СВБ) у співвідношенні 1:1, а також у цих середовищах, інокульованих культурою СВБ (штам “Київ 10”), яка була виділена із пошкодженого залізобетону. Як інгібітори досліджували такі нітрогенвмісні гетероциклічні сполуки: N-децилпіридиній хлорид (ДПХ), N-децил-3-оксипіридиній хлорид (КПІ-1), бензотриазол (БТА), інгібітор катапін, а також їх суміші з хлоридами кальцію або магнію. Концентрація органічних сполук становила від  $1,67 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л та  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л для БТА, неорганічних – 1,5 г/л.

Масометричні дослідження здійснювали за стандартною методикою в герметичних посудинах, об'ємом 50 см<sup>3</sup> та в умовах вільної аерації. Тривалість корозійних досліджень варіювала від 0,24 до 6 місяців, температура розчинів – 20–25 °С.

Електрохімічні дослідження проводили методом поляризаційних кривих та вимірюванням поляризаційного опору. Поляризаційні криві знімали на потенціостаті П-5848-М у потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки 0,2 МВ/с. Величини поляризаційного опору ( $R_p$ ) вуглецевих сталей у досліджуваних розчинах вимірювали в герметичних посудинах приладом Р-5126 [16].

Ефективність захисної дії інгібіторів оцінювали величинами коефіцієнтів гальмування ( $\gamma$ ) та ступенів захисту від корозії ( $Z = 1 - 1/\gamma$ , %), які розраховували за даними масометричних досліджень і вимірювання  $R_p$  згідно з формулами:  $\gamma_m = K_m / K'_m$ ;  $\gamma_{R_p} = I_c / I'_c$ , де  $K_m$  і  $K'_m$  – масометричні показники корозії,  $I_c = K / R_p$ ;  $I'_c = K' / R'_p$  – струми корозії у фонових та інгібованих розчинах відповідно;  $K(K')$  – коефіцієнти, які визначали як  $K(K') = b_a/2, 3$  (при дифузійному контролі) або  $K(K') = \frac{b_a b_k}{2,3(b_a + b_k)}$  (за кінетичних обмежень). Залежно від тафелевих констант анодної ( $b_a$ ) та катодної ( $b_k$ ) реакцій корозійних процесів величини коефіцієнта  $K(K')$  для 3 %-ного розчину  $\text{NaCl}$  змінювались

у межах 17,4–26,075 мВ, для розчинів, що містять СВБ, – від 13,3 до 17,4 мВ.

Кількість клітин СВБ у  $1/\text{см}^3$  (титр) вихідного середовища і середовища після введення в нього металу та інгібіторів визначали методом граничних десятикратних розведень [2]. Вихідна їх кількість в агресивному середовищі становила  $10^7$   $1/\text{см}^3$  розчину.

Проводили від 2 до 4 паралельних досліджень. Розходження між ними при корозійних вимірюваннях не перевищували 7–10 %, при електрохімічних – 3–7 %, при мікробіологічних – до 10 %.

### Результати експериментів і їх обговорення

Проведені в роботі дослідження показали, що швидкість корозії сталей та ефективність дії інгібіторів залежать як від складу агресивного середовища і часу проведення експерименту, так і від природи інгібуючих добавок та їх концентрації. Характер впливу досліджених сполук на корозійну та електрохімічну поведінку сталей у фоновому розчині й у розчинах, що містять СВБ, часто виявляється різним, що свідчить про селективність дії інгібіторів у цих середовищах.

Як у відкритих, так і в закритих системах четвертинні солі піридинієвих основ (інгібітори ДПХ, КПІ-1, катапін) і комбінація ДПХ з йоди-

дом калію не мають помітного впливу на корозію сталей в 3 %-ному розчині NaCl та в його суміші з живильним середовищем Постгейта “В” (табл. 1). Швидкість корозії сталі 08кП у 3 %-ному розчині NaCl за їх наявності зменшується не більше, ніж у 1,2–1,4 разу, а ступінь захисту не перевищує 17–28 %. Зумовлено це тим, що вказані сполуки належать до інгібіторів енергетичного типу, які проявляють високу захисну дію в умовах корозії з лише водневою деполяризацією. Однак вони утворюють на поверхні металів “рихлі” адсорбційні плівки, які не спроможні гальмувати корозію з кисневою деполяризацією, що лімітується доставкою кисню до поверхні електрода [1].

Підвищення інгібуючої дії четвертинних солей піридинію у 3 %-ному розчині NaCl досягається при введенні в їх розчини невеликих кількостей (1,5 г) хлориду олова. Використання комбінацій інгібіторів ДПХ або катапіну з хлоридом олова забезпечує значення коефіцієнтів гальмування корозії сталі в 3 %-ному розчині NaCl 3,7 і 2,3 та ступеня захисту 73 і 56,5 % відповідно. Останнє зумовлено контактним осадженням олова на сталі й утворенням на її поверхні осередків металу, які відіграють роль додаткових адсорбційних центрів, що своєю чергою покращують адсорбцію органічних компонентів сумішей [14, 15].

**Таблиця 1.** Вплив інгібіторів на корозію вуглецевих сталей у 3 %-ному розчині NaCl та у 3 %-ному розчині NaCl за наявності сірководню

Інгібітор (концентрація, моль/л)	3 % NaCl				3 % NaCl + 0,4 г/л H <sub>2</sub> S	
	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	$R_p$ , кОм·см <sup>2</sup>	$\gamma_{R_p}$	$\gamma_m$	$Z_m$ , %
ДПХ ( $10^{-2}$ )	1,23	18,7	5,35	1,15	6,0	83
КПІ-1 ( $10^{-2}$ )	1,29	22,5	5,5	1,57	4,1	75,6
Катапін ( $10^{-2}$ )	1,2	16,7	4,8	1,37	2,1	52,4
ДПХ + KI	1,4	28,6	4,0	1,14	2,7	63
ДПХ + SnCl <sub>2</sub>	3,7	73	0,35	0,10	—	—
Катапін + SnCl <sub>2</sub>	2,3	56,5	0,75	0,21	—	—
БТА ( $2,5 \cdot 10^{-2}$ )	4,0	78	16	4,57	4,5	77,8
БТА + CaCl <sub>2</sub>	10,5	90,5	240	68,57	3,4	70
БТА + MgCl <sub>2</sub>	9,1	89	237	67,71	—	—
KI	1,6	37,5	3,55	1,01	—	—
SnCl <sub>2</sub>	0,55	—	2,25	0,64	—	—
CaCl <sub>2</sub>	1,3	23,07	1,3	0,37	—	—
MgCl <sub>2</sub>	0,86	—	0,9	0,26	—	—

*Примітка.* Тривалість експозиції – 7 діб. Концентрація неорганічних солей в усіх дослідках – 1,5 г/л.  $K_m$  фону (мг/см<sup>2</sup>·с): 10,6 (3 % NaCl); 24,3 (3 % NaCl + 0,4 г/л H<sub>2</sub>S).  $R_p$  фону 0,3 % NaCl – 3,5 кОм·см<sup>2</sup>. Розрахунки  $\gamma_m$  та  $Z_m$  проводились для сталі 08кП, а  $R_p$  та  $\gamma_{R_p}$  – для сталі 20.

Відносно високу захисну дію в 3 %-ному розчині NaCl проявляють також комбінації бензотриазолу (БТА) з хлоридами кальцію або магнію, відомі як ефективні інгібітори корозії цинкового анода в марганцево-цинкових хімічних джерелах струму. Індивідуальні солі магнію і кальцію не мають значного впливу на корозію сталі в 3 %-ному розчині NaCl або навіть стимулюють її. Однак вони підвищують захисну дію БТА, і в суміші з ним ступінь захисту сталі дорівнює 89–90,5 % (див. табл. 1). Ефект синергізму, що спостерігається при дії таких композицій, пов'язаний з утворенням між БТА і катіонами  $\text{Ca}^{2+}$  (чи  $\text{Mg}^{2+}$ ) комплексних сполук, у яких катіон металу координується з молекулою БТА по всіх п'яти атомах триазольного кільця [17].

При введенні в інокульовані розчини досліджуваних органічних сполук та їх композицій спостерігається гальмування корозії сталей і зменшення титрів СВБ (табл. 2). При цьому четвертинні солі піридинію та їх суміші, які не проявляли помітної інгібуючої дії в 3 %-ному NaCl, істотно гальмують корозію сталей у середовищах, що містять СВБ, і зменшують їх титри із  $10^7$  до  $10^{-1}$ – $10^0$  1/см<sup>3</sup>. У той час як при введенні сталевих зразків у розчини, інокульовані СВБ, кількість клітин бактерій на 1-2 порядки підвищується, за наявності інгібітору ДПХ ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) та його композиції з  $\text{CaCl}_2$  (1,5 г/л) вона на 1-2 порядки зменшується – у розчині без металу, та на 3-4 порядки – за його наявності.

**Таблиця 2.** Вплив інгібіторів на корозію вуглецевих сталей в інокульованому розчині 3 % NaCl + середовище Постгейта "В" (1:1)

Інгібітор (концентрація, моль/л)	$\gamma_m$	$Z_m$ , %	$R_p$ , кОм·см <sup>2</sup>	Титр бактерій, 1/см <sup>3</sup>
ДПХ ( $10^{-2}$ )	35	97,1	54	0
КПІ-1 ( $10^{-2}$ )	14,5	93,1	—	0
Катапін ( $10^{-2}$ )	33	97,0	51	$10^1$
ДПХ + KI	33	97,0	2,85	0
ДПХ + $\text{SnCl}_2$	4,5	77,8	30	0
Катапін + $\text{SnCl}_2$	4,13	75,8	24	0
БТА ( $2,5 \cdot 10^{-2}$ )	4,13	75,8	0,45	$10^2$
БТА + $\text{CaCl}_2$	11	90,9	1,8	$10^1$
БТА + $\text{MgCl}_2$	33	97,0	1,35	$10^1$

*Примітка.* Тривалість експозиції – 7 діб. Концентрація неорганічних солей в усіх дослідках – 1,5 г/л.  $K_m$  фону (мг/см<sup>2</sup>·с): 64,1.  $R_p$  фону – 0,35 кОм·см<sup>2</sup>. Розрахунки  $\gamma$  та  $Z$  проводились для сталі 08кп, а  $R_p$  – для сталі 20.

Встановлена селективність захисної дії досліджуваних інгібіторів зумовлена як хорошими бактерицидними властивостями таких органічних сполук, так і зміною природи катодної реакції корозійних процесів із кисневої (у 3 %-ному розчині NaCl) на водневу та деполаризацію бактеріями (в інокульованих розчинах). Останнє підтверджується відмінним ходом катодних поляризаційних кривих у розчинах 3 % NaCl (рис. 1), 3 % NaCl + 0,4 г/л  $\text{H}_2\text{S}$  (рис. 2), 3 % NaCl + середовище Постгейта "В" + СВБ (рис. 3), а також різним характером залежностей поляризаційного опору ( $R_p$ ) від часу випробувань ( $\tau$ ) у цих розчинах (рис. 4).

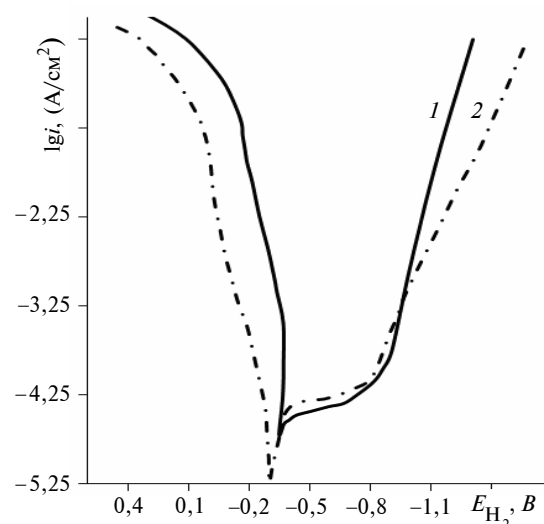


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 08кп у 3 % NaCl (1) та в 3 % NaCl з  $10^{-2}$  моль/л ДПХ (2)

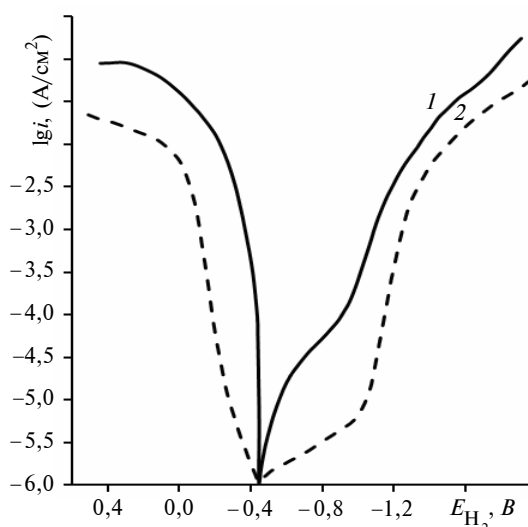


Рис. 2. Поляризаційні криві сталі 08кп в 3 % NaCl + 0,4 г/л  $\text{H}_2\text{S}$  (1) та в тому ж розчині із сумішшю  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л БТА з 1,5 г/л  $\text{CaCl}_2$  (2)

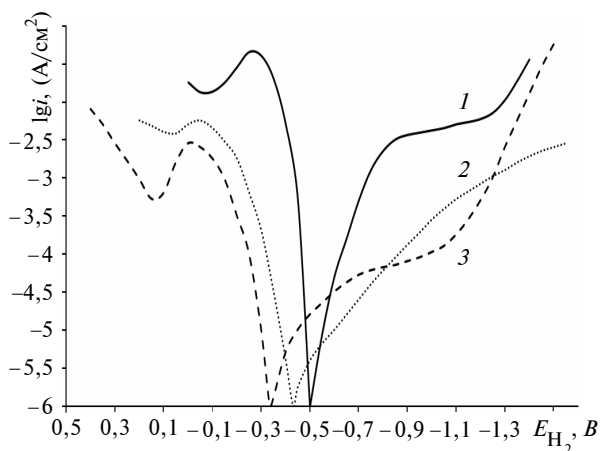


Рис. 3. Поляризаційні криві сталі 08кп в 3 % NaCl + середовище Постгейта "В" + СВБ (1), в тому ж розчині з  $10^{-2}$  моль/л ДПХ (2) та сумішшю  $10^{-2}$  моль/л ДПХ з 1,5 г/л  $\text{SnCl}_2$  (3)

Так, дослідження кінетики зміни поляризаційного опору показують, що як і в 3 %-ному NaCl, так і в інокульованому розчині значення  $R_p$  при введенні в них інгібіторів зростають (див. рис. 4). Однак поляризаційний опір у розчині без СВБ у перші дві доби підвищується, а в інокульованому — зменшується. Такий відмінний характер залежностей  $R_p$ — $\tau$  зумовлений самогальмуванням корозійного процесу продуктами корозії у 3 %-ному NaCl та стимулюван-

ням його в інокульованому розчині. При введенні всіх інгібіторів у 3 %-ний NaCl і БТА та його композицій у інокульований розчин характер залежностей  $R_p$ — $\tau$  не змінюється. Але за наявності ДПХ, КПІ-1 та їх сумішей з неорганічними добавками криві  $R_p$ — $\tau$  набувають вигляду, характерного для неінокульованих розчинів. Це вказує на зміну механізму корозійного руйнування сталі, що зумовлено високою бактерицидністю інгібіторів.

При інгібуванні корозії сталі у 3 %-ному розчині NaCl (за винятком сумішей з  $\text{SnCl}_2$ ) коефіцієнти гальмування корозії, розраховані масометричним методом ( $\gamma_m$ ) та методом поляризаційного опору ( $\gamma_{Rp}$ ), практично збігаються. Для розчинів, що містять СВБ, вони істотно різняться, що зумовлено як зміною деполаризації корозійного процесу, так і значним внеском у значення  $R_p$  омичного опору (пов'язаного з утворенням на поверхні сталі важкорозчинних продуктів корозії).

Зіставлення інгібуючої дії досліджених сполук показує, що при переході до інокульованих середовищ їх захисний ефект підвищується та особливо помітно проявляється для інгібіторів: ДПХ, КПІ, катапіну і деяких композицій на їх основі. Таке підвищення захисної дії інгібіторів пов'язане насамперед із впливом на процес корозії продуктів життєдіяльності

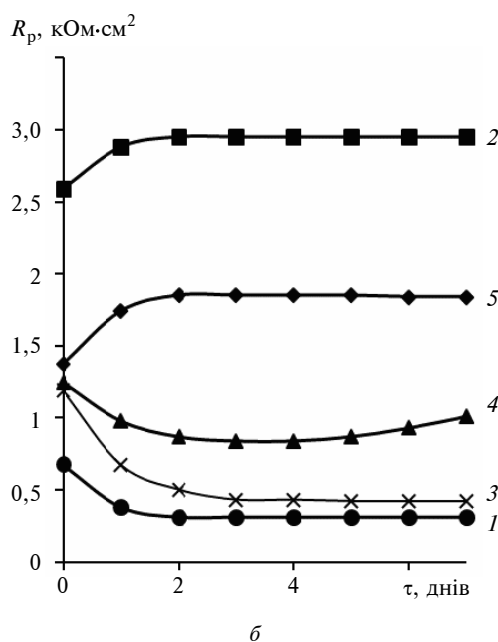
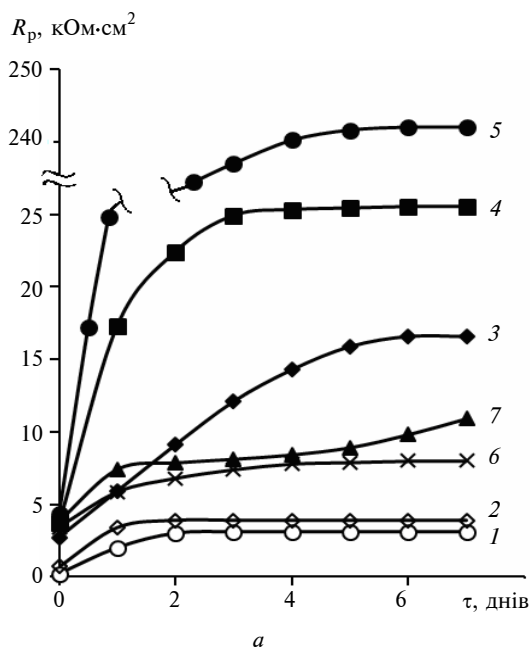


Рис. 4. Залежності  $R_p$ — $\tau$  для сталі 20 в 3 % NaCl (а) і в 3 % NaCl + середовище Постгейта "В" + СВБ (б) і в тих же розчинах з інгібіторами: 1 — фонові розчини; 2 — ДПХ + KI; 3 — БТА; 4 — БТА +  $\text{MgCl}_2$ ; 5 — БТА +  $\text{CaCl}_2$ ; 6 — катапін +  $\text{SnCl}_2$ ; 7 — ДПХ +  $\text{SnCl}_2$ . Концентрації інгібіторів: ДПХ —  $10^{-2}$  моль/л, БТА —  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, неорганічних солей — 1,5 г/л

СВБ ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), які, як відомо, є ефективними добавками-синергістами при інгібуванні кислотної та сірководневої корозії сталей [14, 15]. Останнє підтверджується результатами проведених нами досліджень, згідно з якими, введення у 3 %-ний розчин  $\text{NaCl}$  0,4 г/л  $\text{H}_2\text{S}$  у декілька разів підвищує ефективність захисної дії цих інгібіторів корозії (див. табл. 1).

Захисна дія досліджених гетероциклічних амінів та їх комбінацій із солями металів не може бути зведеною до одного механізму і включає декілька механізмів інгібування МК сталі. Високомолекулярні четвертинні солі піридинію та комплекси бензотриазолу з катіонами  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  належить до поверхнево-активних речовин катіонного типу, що добре адсорбуються на поверхні сталі, яка має негативний заряд у досліджуваних розчинах [14, 15]. Вони зменшують адгезію клітин СВБ на сталі, змінюють будову подвійного електричного шару на межі поділу метал–розчин та гальмують її сірководневу корозію внаслідок виникнення позитивно зарядженого енергетичного бар'єра [12]. Поряд із цим за рахунок адсорбції на від'ємно заряджених клітинах СВБ та впливу на процес сульфатредукції такі сполуки проявляють гарні бактерицидні властивості: зменшують на декілька порядків титри СВБ або повністю пригнічують життєдіяльність бактерій.

Таким чином, високомолекулярні четвертинні солі піридинію (ДПХ, КПІ-1, катапін) і композиції БТА з хлоридами кальцію та магнію

є ефективними інгібіторами анаеробної МК сталей, яка ініціюється СВБ. Вони забезпечують високий ступінь захисту від корозії вуглецевих сталей у сольових анаеробних середовищах та проявляють гарні бактерицидні властивості. Такі інгібітори недорогі, належать до 4-го класу небезпеки, окремі компоненти їх композицій виробляються на хімічних підприємствах України. Це дає змогу рекомендувати їх для практичного використання при захисті від анаеробної МК сталей у хлоридних сольових розчинах.

### Висновки

Гетероциклічні аміни та їх композиції з солями кальцію і магнію проявляють високі захисні властивості при корозії вуглецевих сталей у сольових розчинах, що містять СВБ, та забезпечують ступінь їх захисту, який досягає 90–97 %. При переході від сольових до інокульованих СВБ розчинів ефективність захисної дії четвертинних солей піридинію (ДПХ, КПІ-1, катапін) значно збільшується, що пояснюється високими бактерицидними властивостями сполук, зміною характеру деполяризації корозійного процесу та впливом на його протікання продуктів життєдіяльності бактерій.

Напрямом подальших досліджень буде вивчення впливу запропонованих інгібіторів на формування та ріст біоплівки на поверхні сталі за участю сульфатвідновальних бактерій.

### Список літератури

1. *Мікробна корозія підземних споруд* / К.І. Андреюк, І.П. Козлова, Ж.П. Коптева та ін. — К.: Наук. думка, 2005. — 260 с.
2. *Андреюк Е.И., Козлова И.А.* Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. — К: Наук. думка, 1977. — 167 с.
3. *M. Gerald, Stams I.M.* Nature review // Microbiology. — 2008. — № 6. — P. 441–458.
4. *Von Wolzogen Kühr C.A.H., Van der Vlugt L.S.* Graphitization of cast iron as an electro-biochemical process in anaerobic soils // Water. — 1934. — № 18. — P. 147–165.
5. *Booth G.H.* Sulphur bacteria in relation to corrosion // J. Appl. Bacteriol. — 1964. — № 27. — P. 147–181.
6. *Booth G.H., Elford L., Wakerley D.C.* Corrosion of mild steel by sulphate-reducing bacteria: an alternative mechanism // J. Appl. Bacteriol. — 1963. — № 3. — P. 242–245.
7. *King R.A., Miller J.D.A.* Corrosion by the sulphate-reducing bacteria // Nature. — 1971. — 233, № 5320. — P. 491–492.
8. *Микробная коррозия и защита металлических сооружений* / И.А. Козлова, Ж.П. Коптева, Л.М. Пуриш и др. // Практика противокоррозионной защиты. — 1999. — № 3(13). — С. 21–27.
9. *Белоглазов С.М., Кондрашева Е.М.* Микробиологическая коррозия нержавеющей стали мартенситного класса в водно-солевой среде с СРБ // Практика противокоррозионной защиты. — 1999. — № 3(13). — С. 28–32.
10. *Агаев Н.М.* Закономерности создания биоцидов, предотвращающих развитие сульфатредуцирующих бактерий и образование биогенного сероводорода // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вып. — 2000. — № 1. — С. 479–481.
11. *Механизм ингибирования коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий* / И.С. Погребова, И.А. Козлова, Л.М. Пуриш и др. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. — 2001. — № 5. — С. 57–63.

12. *Ингибиторы коррозии цинка и сталей в солевых хлоридных электролитах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии* / И. Погребова, Л. Пуриш, Т. Краснопир и др. // Физико-химическая механика материалов. Спец. вып. — 2002. — № 3. — С. 708–713.
13. Курмакова І.М. Наукові основи створення поліциклічних нітрогеновмісних поліфункціональних інгібіторів корозії сталі та механізм їх дії: Автореф. дис. ... д.т.н.: 05.17.14. — К.: НТУУ “КПІ”, 2014. — 41 с.
14. Антропов Л.И., Макушин Е.М. Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. — К.: Техника, 1981. — 184 с.
15. Погребова И.С. Эффекты синергизма при ингибировании коррозии металлов. — К.: Знание, 1980. — 32 с.
16. Герасименко Ю.С. Учет структуры двойного электрического слоя методом поляризационного сопротивления // Защита металлов. — 1984. — 20, № 6. — С. 898–907.
17. Каталитическое выделение водорода на цинке в присутствии бензотриазола и его подавление катионами кальция / И.С. Погребова, Л.И. Антропов, А.А. Бабич и др. // Электрохимия. — 1990. — 26. — С. 793–794.

## References

1. K.I. Andreyuk *et al.*, *Microbial Corrosion of the Underground Constructions*. Kyiv, Ukraine: Naukova Dumka, 2005, 260 p. (in Ukrainian).
2. E.I. Andreyuk and I.A. Kozlova, *Lithotrophic Bacteria and Microbiological Corrosion*. Kyiv, USSR: Naukova Dumka, 1977, 167 p. (in Russian).
3. M. Gerald and I. M. Stams, “Nature review”, *Microbiology*, no. 6, pp. 441–458, 2008.
4. C.A.H. von Wolzogen Kühr and L.S. van der Vlugt, “Graphitization of cast iron as an electro-biochemical process in anaerobic soils”, *Water*, no. 18, pp. 147–165, 1934.
5. G.H. Booth, “Sulphur bacteria in relation to corrosion”, *J. Appl. Bacteriol.*, no. 27, pp. 147–181, 1964.
6. G.H. Booth *et al.*, “Corrosion of mild steel by sulphate-reducing bacteria: an alternative mechanism”, *J. Appl. Bacteriol.*, no. 3, pp. 242–245, 1963.
7. R.A. King and J.D.A. Miller, “Corrosion by the sulphate-reducing bacteria”, *Nature*, vol. 233, no. 5320, pp. 491–492, 1971.
8. I.A. Kozlova *et al.*, “Microbial corrosion and protection of metallic structures”, *Praktika Protivokorroziionnoy Zashchity*, no. 3(13), pp. 21–27, 1999 (in Russian).
9. S.M. Beloglazov and E.M. Kondrasheva, “Microbiological corrosion of stainless steel of the martensitic class in the water-salt medium with SRB”, *Praktika Protivokorroziionnoy Zashchity*, no. 3(13), pp. 28–32, 1999 (in Russian).
10. N.M. Agaev, “Regularities of the creation of biocides to prevent the development of sulphate-reducing bacteria and the formation of biogenic hydrogen sulfide”, *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, no. 1, pp. 479–481, 2000 (in Russian).
11. I.S. Pogrebova *et al.*, “Mechanism of steel corrosion inhibition in the presence of sulfate-reducing bacteria”, *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, no. 5, pp. 57–63, 2001 (in Russian).
12. I. Pogrebova *et al.*, “Corrosion inhibitors of zinc and steel in chloride salt electrolytes that contain sulfate-reducing bacteria”, *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, no. 3, pp. 708–713, 2002 (in Russian).
13. I.M. Kurmakova, “Scientific bases of formation of nitrogen-containing polycyclic polyfunctional corrosion inhibitors of steel and their action mechanism”, Doctoral tesis, NTUU “KPI”, Kyiv, Ukraine, 2014 (in Ukrainian).
14. L.I. Antropov *et al.*, *Corrosion Inhibitors of Metals*. Kyiv, USSR: Tekhnika, 1981, 184 p. (in Russian).
15. I.S. Pogrebova, *Synergistic Effect in Inhibiting of Metals Corrosion*. Kyiv, USSR: Znanie, 1980, 32 p. (in Russian).
16. Yu.S. Gerasimenko, “Accounting of the electrical double layer structure by the polarization resistance method”, *Zashchita Metallov*, vol. 20, no. 6, pp. 898–907, 1984 (in Russian).
17. I.S. Pogrebova *et al.*, “Catalytic hydrogen evolution on zinc in the presence of benzotriazole and its inhibition by calcium cations”, *Elektrokhimiya*, vol. 26, pp. 793–794, 1990 (in Russian).

І.С. Погребова, І.О. Козлова, Л.М. Пуриш, М.В. Соколовська

ІНГІБУВАННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ І КОМПОЗИЦІЯМИ НА ЇХ ОСНОВІ МІКРОБНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛЕЙ, ІНДУКОВАНОЇ СУЛЬФАТВІДНОВЛЮВАЛЬНИМИ БАКТЕРІЯМИ

**Проблематика.** Мікробна корозія за участю сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ) є одним із небезпечних видів руйнування заліза та сталей. Однак на сьогодні відома лише незначна кількість сполук, які використовують як інгібітори мікробної корозії.

**Мета дослідження.** Вивчення впливу нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх комбінації із солями металів на корозію вуглецевих сталей у сольових розчинах, що містять СВБ, та визначення механізму їх захисної дії.

**Методика реалізації.** Дослідження проводили масометричним, електрохімічним та мікробіологічним методами з вуглецевими сталями в сольових хлоридних електролітах з культурою “Київ 10” та органічними і неорганічними сполуками.

**Результати дослідження.** В 3 %-ному розчині NaCl найбільшу ефективність проявляють композиції бензотриазолу із солями кальцію та магнію, а четвертинні солі піридину майже не впливають на корозію сталей. При переході до розчинів, інокульованих СВБ, захисна дія четвертинних солей піридинію істотно підвищується, і ступінь захисту сталей в анаеробних умовах досягає 97 %. Збільшення ефективності дії таких сполук зумовлене зміною характеру катодної реакції корозійного процесу, високими бактерицидними властивостями інгібіторів та підвищенням їх захисної дії за рахунок синергетичного впливу продуктів життєдіяльності СВБ.

**Висновки.** Четвертинні солі піридинію та композиції бензотриазолу із солями кальцію або магнію проявляють високі захисні властивості при корозії сталі у сольових розчинах, що містять СВБ. Ступінь захисту за їх наявності становить 90–98 %.

**Ключові слова:** мікробіологічна корозія; сульфатвідновлювальні бактерії; поляризаційний опір; вуглецева сталь; четвертинні солі піридинію; бензотриазол; солі кальцію; солі магнію.

И.С. Погребова, И.А. Козлова, Л.М. Пуриш, М.В. Соколовская

#### ИНГИБИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ И КОМПОЗИЦИЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ МИКРОБНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ, ИНДУЦИРОВАННОЙ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ

**Проблематика.** Микробная коррозия с участием сульфатредуцирующих бактерий (СВБ) является одним из опасных видов разрушения железа и сталей. Однако на сегодняшний день известно лишь незначительное количество соединений, которые используют в качестве ингибиторов микробной коррозии.

**Цель исследования.** Изучение влияния азотсодержащих гетероциклических соединений и их комбинации с солями металлов на коррозию углеродистых сталей в солевых растворах, содержащих СВБ, и выявление механизма их защитного действия.

**Методика реализации.** Исследования проводили масомерическим, электрохимическим и микробиологическим методами с углеродистой сталью в солевых хлоридных электролитах с культурой "Киев 10" и органическими и неорганическими соединениями.

**Результаты исследования.** В 3 %-ном растворе NaCl наибольшую эффективность проявляют композиции бензотриазола с солями кальция и магния, а четвертичные соли пиридиния почти не влияют на коррозию сталей. При переходе к растворам, инокулированным СВБ, защитное действие четвертичных солей пиридиния существенно повышается, и степень защиты сталей в анаэробных условиях достигает 97 %. Увеличение эффективности действия таких соединений обусловлено изменением характера катодной реакции коррозионного процесса, высокими бактерицидными свойствами ингибиторов и повышением их защитного действия за счет синергетического влияния продуктов жизнедеятельности СВБ.

**Выводы.** Четвертичные соли пиридиния и композиции бензотриазола с солями кальция или магния проявляют высокие защитные свойства при коррозии стали в солевых растворах, содержащих СВБ. Степень защиты при их наличии составляет 90–98 %.

**Ключевые слова:** микробиологическая коррозия; поляризационное сопротивление; сульфатвосстанавливающие бактерии; углеродистая сталь; четвертичные соли пиридиния; бензотриазол; соли кальция; соли магния.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
21 липня 2015 року